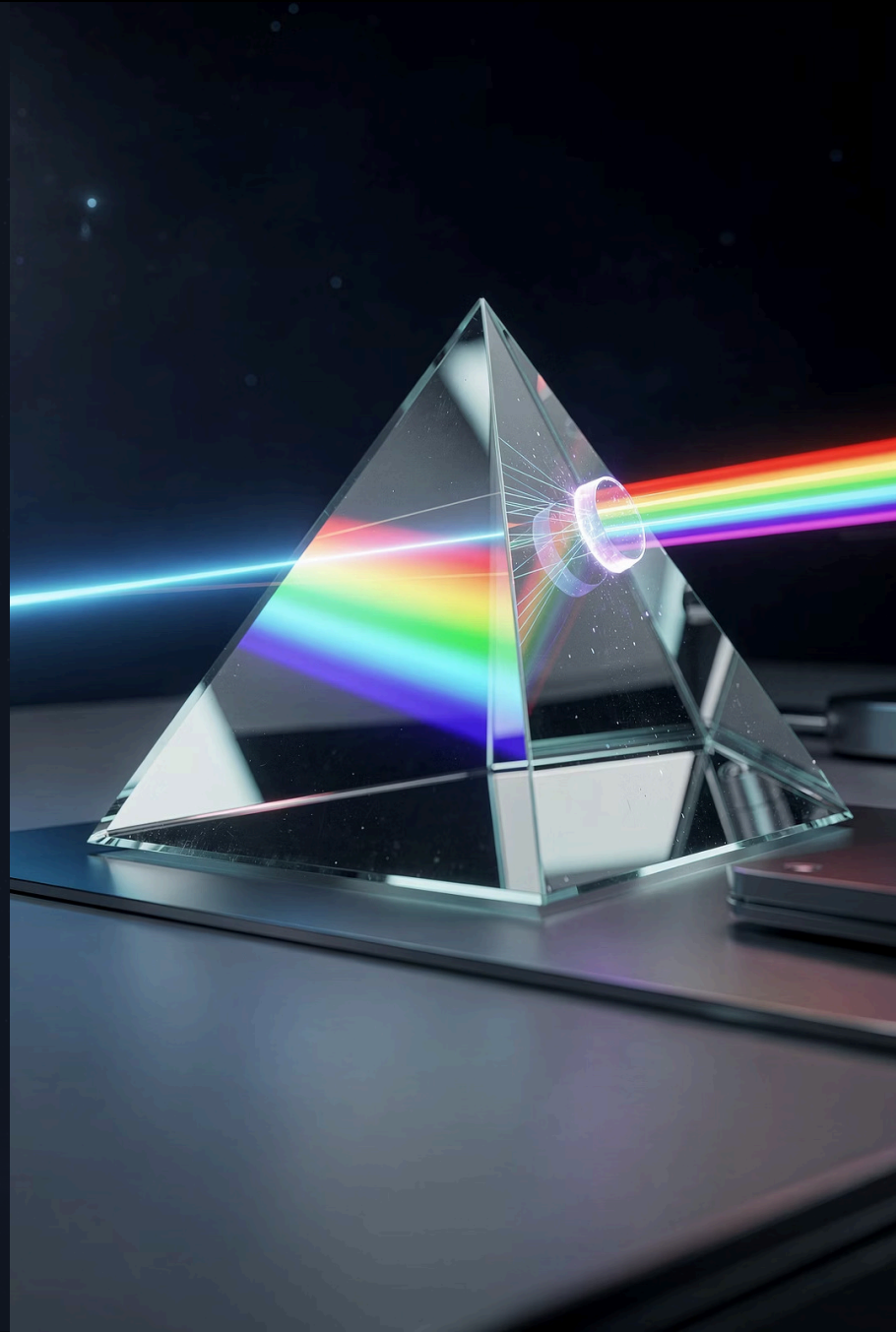
Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ders Sunumu

Teradigma



Işık Nedir? Hangi Bölgeye Bakıyoruz?

190–800 nm Aralığı

Elektromanyetik spektrumun bu aralığı incelenir

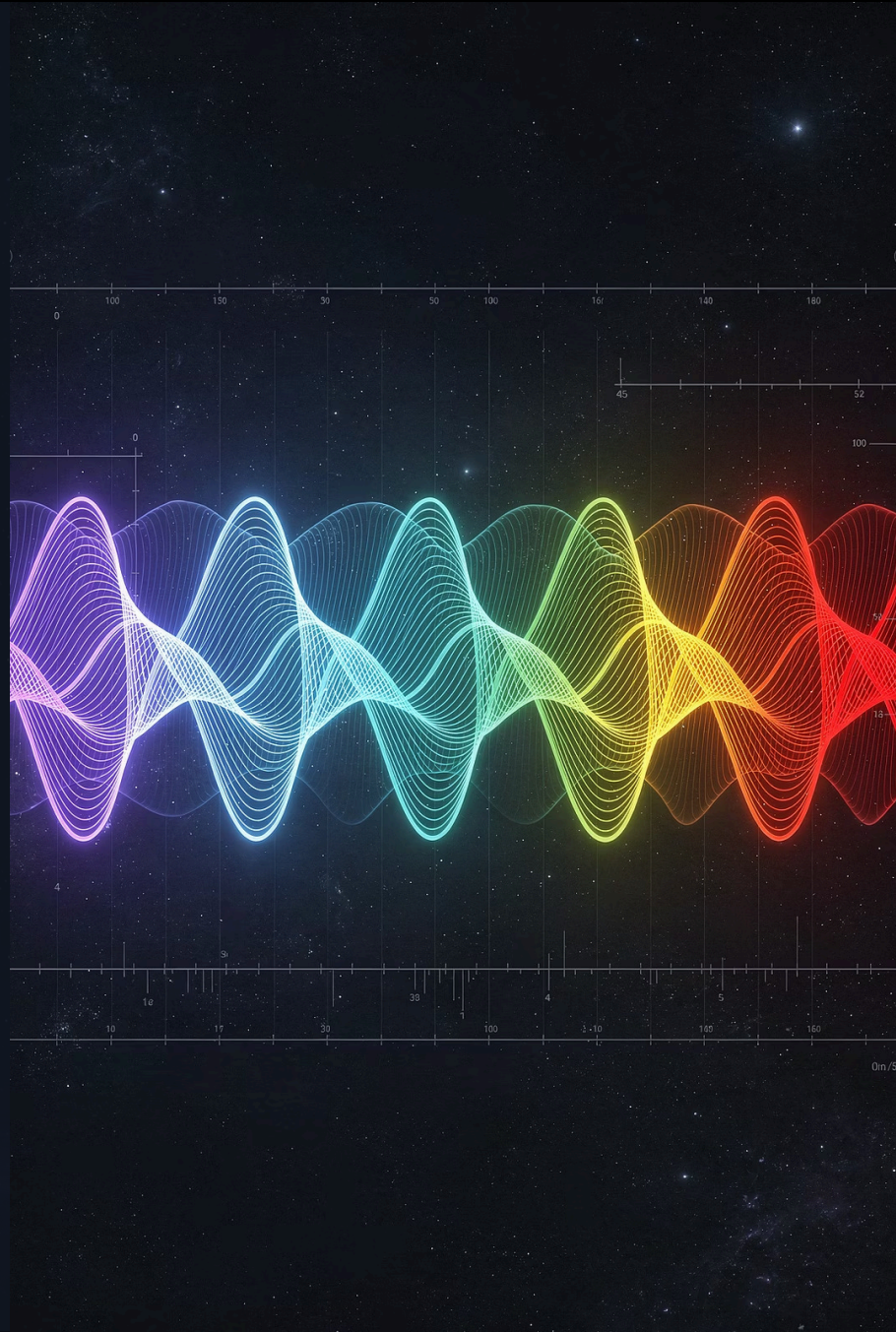
400–750 nm

Gözün "renk" olarak algıladığı görünür ışık

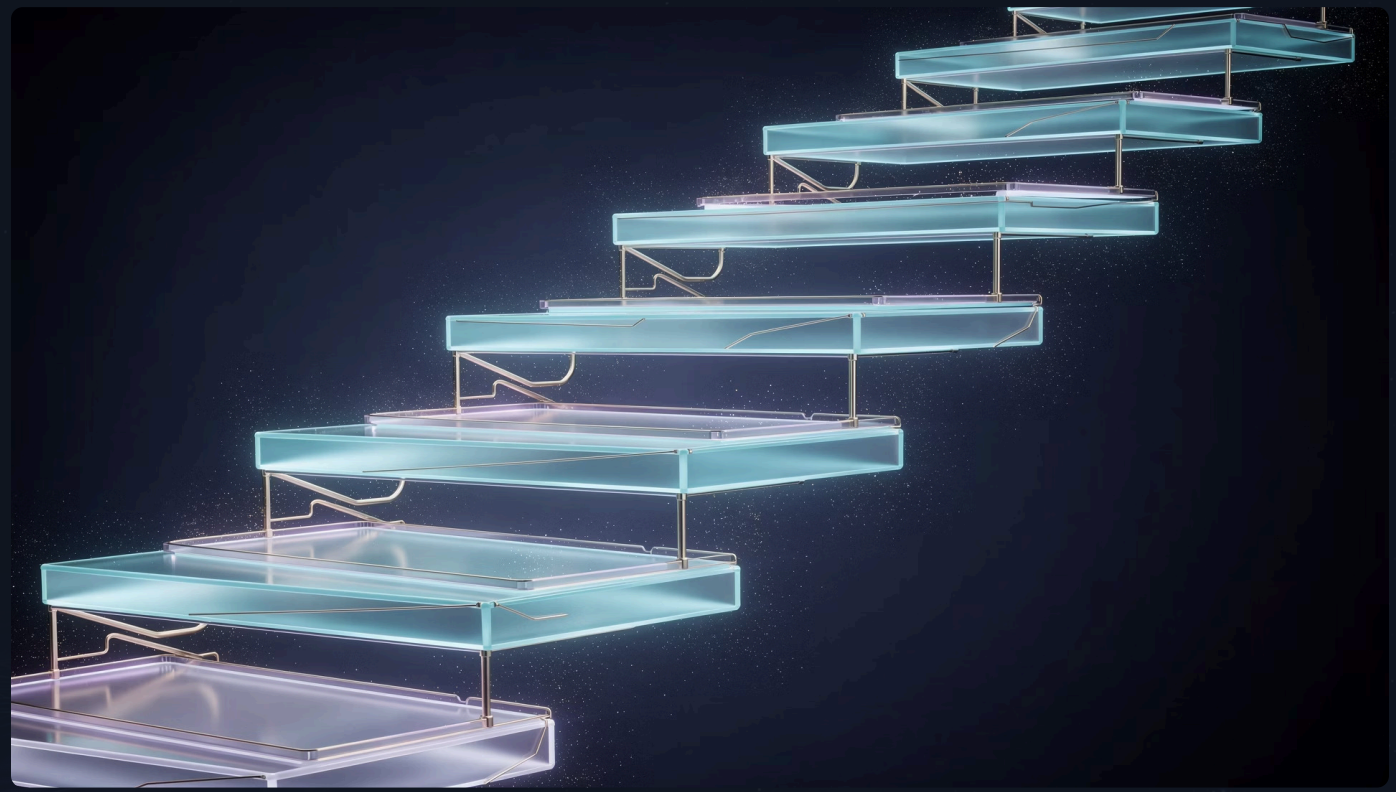
190–400 nm

Gözle görülemeyen, daha yüksek enerjili ultraviyole (UV) ışınları

> Güneş'ten gelen ışığın büyük kısmı tam bu aralıktadır — yeryüzündeki yaşam, fotosentez ve görme olayı, maddenin tam da bu aralıktaki ışığa yanıt verecek şekilde tanzim edilmesine dayanır.



Enerji Merdiveni: Neden Her Işık Her Maddeye Girmez?



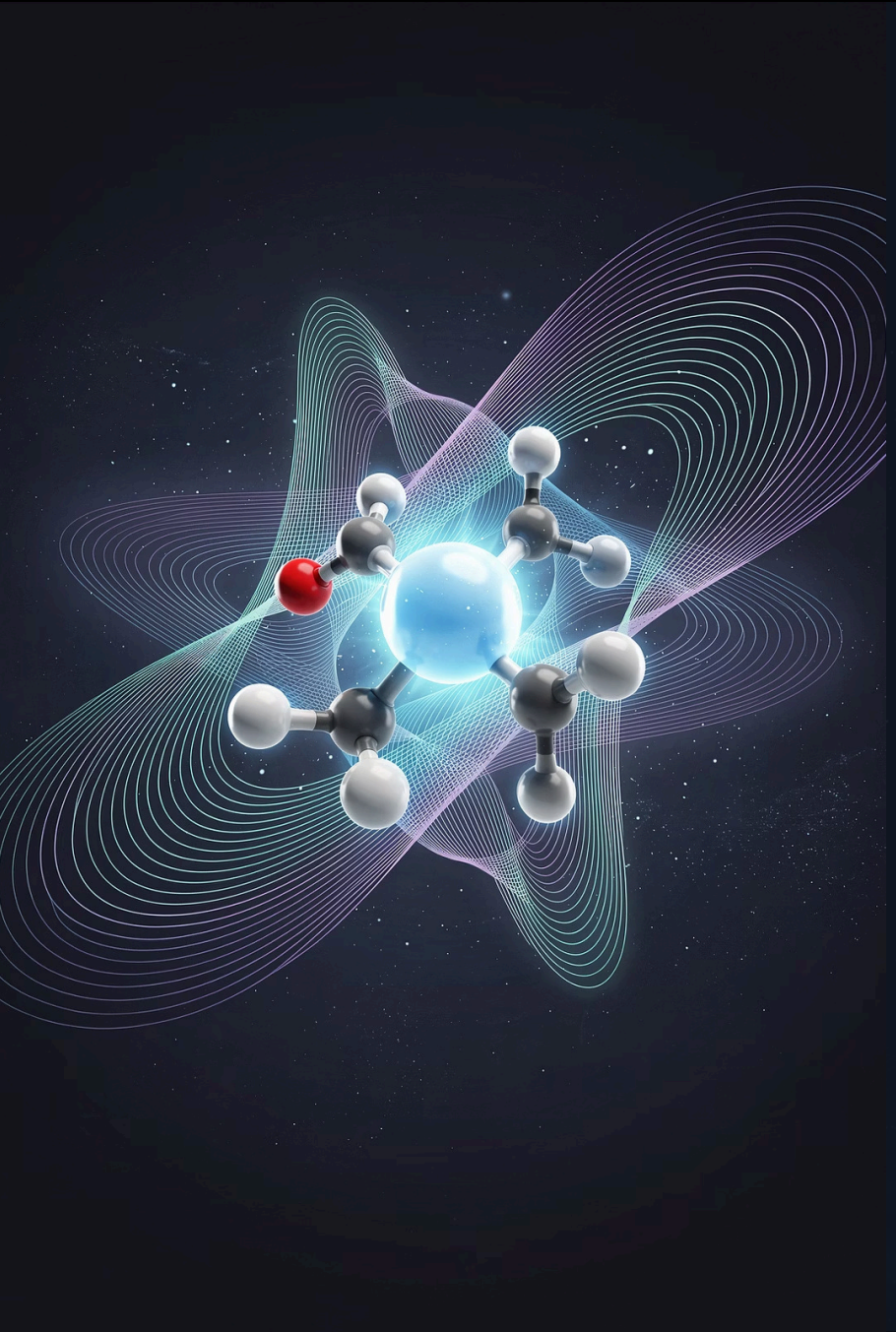
Moleküllerin enerji seviyeleri, bir rampanın pürüzsüz yüzeyi gibi değil, **merdivenin basamakları** gibi kesiklidir.

> Düşün: milyarlarca ışık huzmesi içinden yalnızca kendi yapısına uyanı "kabul eden" bir atom — bu hassasiyet şuursuz bir parçacığın işi olabilir mi?

→ Gelen foton, tam olarak iki basamak arasındaki enerji farkını taşımalıdır

→ Fazlası da eksiği de kabul edilmez — ışık geçip gider

→ Bu zorunluluk maddenin seçiciliğinin temelidir



Molekülün Parmak İzi: Her Madde Farklı Dalga Boyunu Soğurur

Özgün Enerji Basamakları

Her molekülün enerji basamak aralıkları kendine özgü ve farklıdır

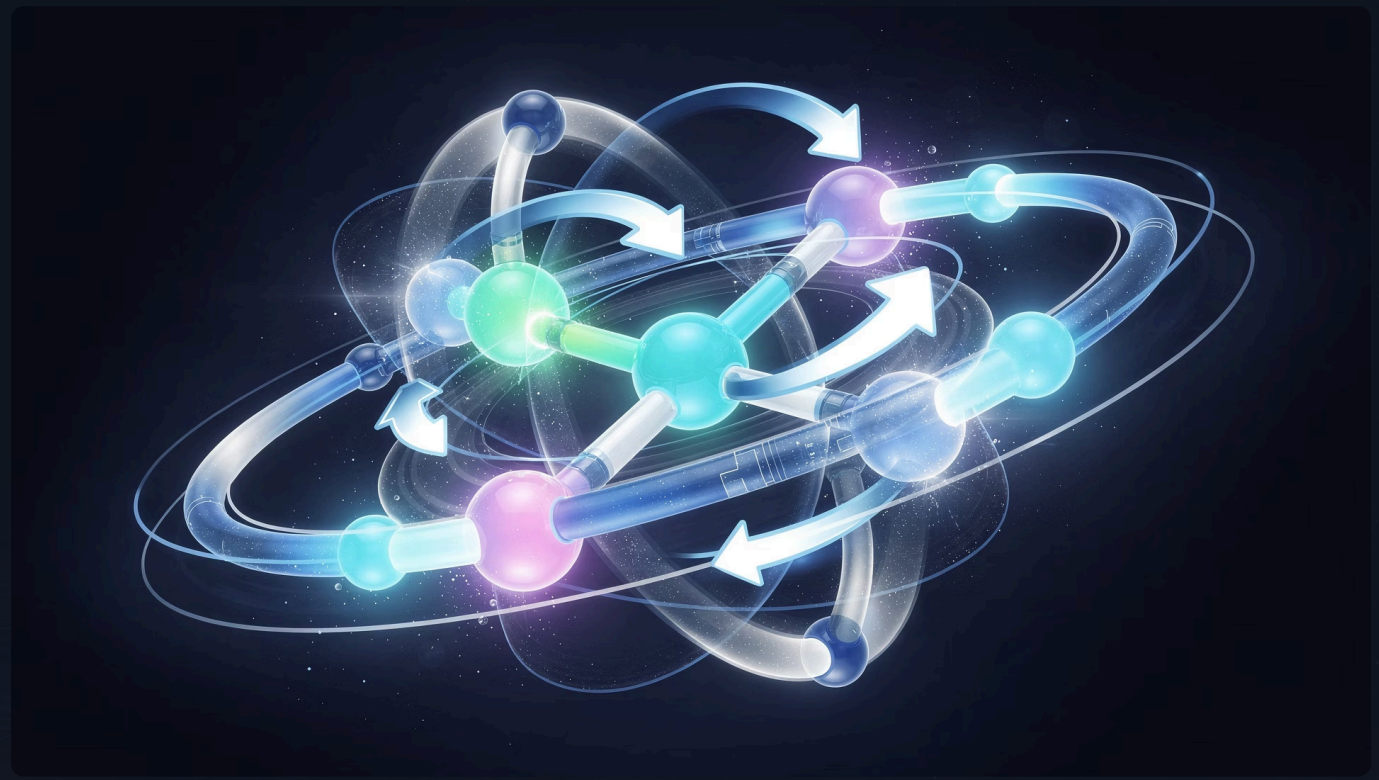
Kimyasal Parmak İzi

Soğurulan dalga boyu, o maddenin kimyasal "parmak izi" niteliğindedir

Kesin Tespit

Bu parmak izi okunarak çözeltideki madde kesin olarak tespit edilebilir

Elektronların Geçiş Türleri — 1



σ → σ* Geçişleri

Molekülün ana iskeletindeki en güçlü bağların elektronu — çok yüksek enerji gerekir; 150 nm altında gerçekleşir

n → σ* Geçişleri

Oksijen, azot gibi atomlardaki bağ yapmayan elektron çiftlerinin hareketi; 150–250 nm aralığında görülür

Elektronların Geçiş Türleri — 2

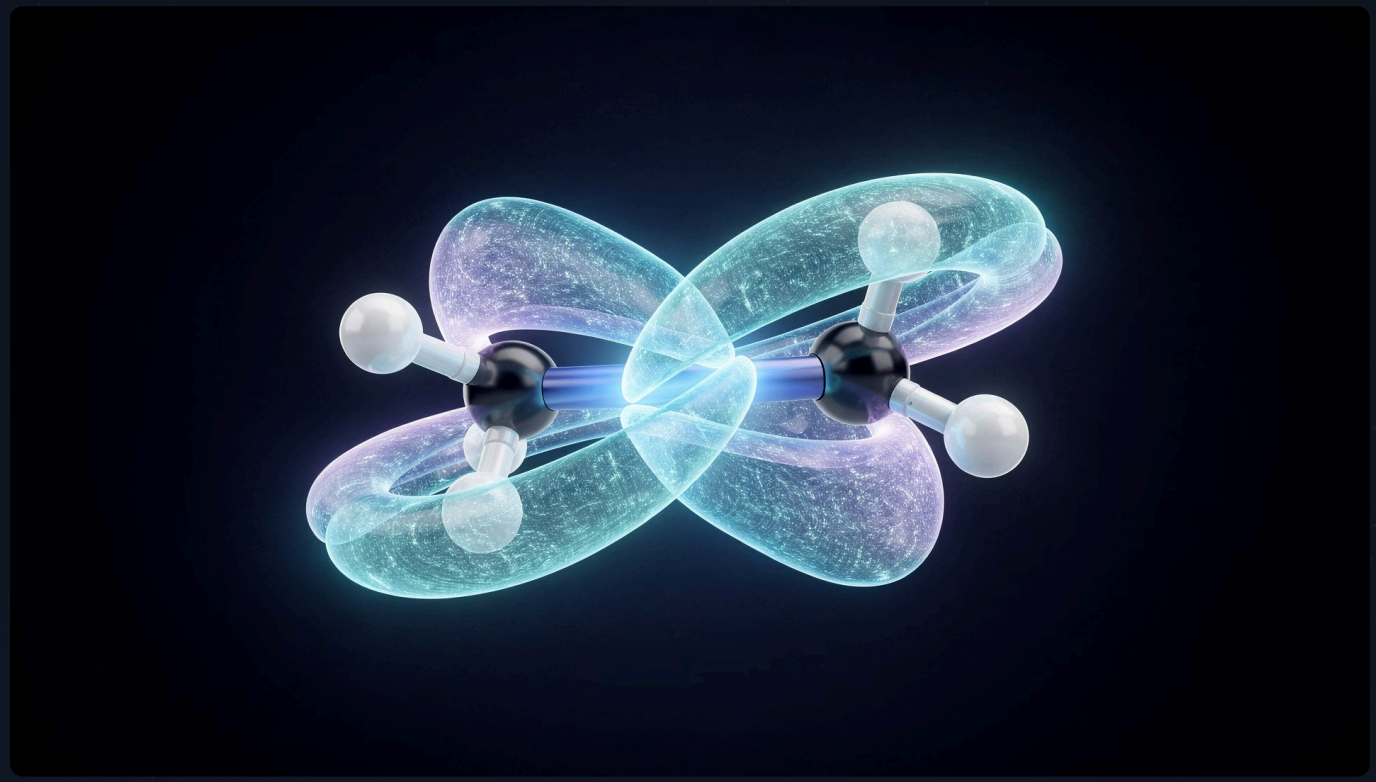
π → π* Geçişleri

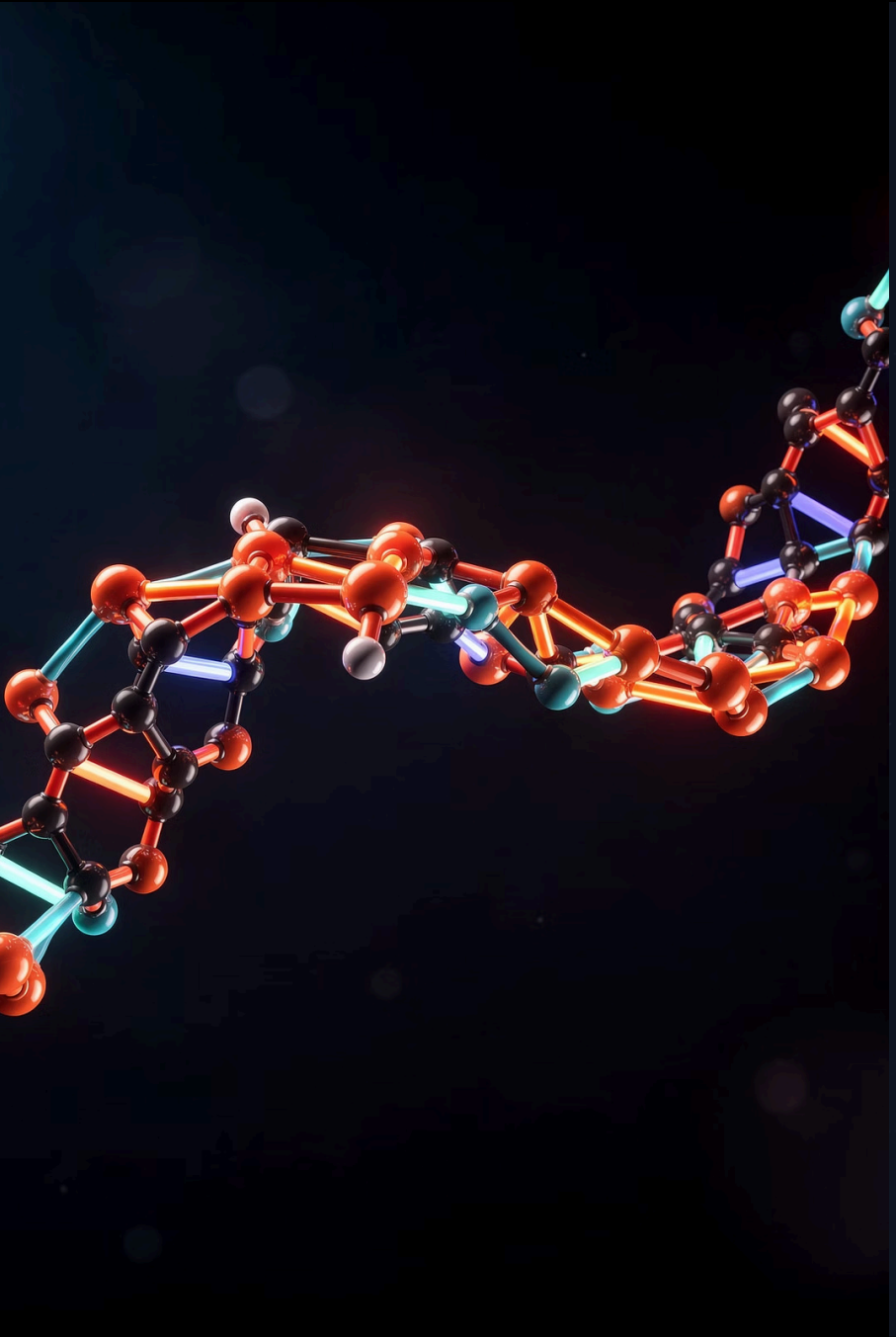
Çift bağlardaki elektronlar daha gevşek tutulur; 200–700 nm aralığında uyarılırlar

n → π* Geçişleri

En düşük enerjiyle gerçekleşir; 300 nm üzerinde, renkli maddelerin anahtarıdır

> Her geçiş türü, molekülün mimarisinin farklı bir köşesini aydınlatmak üzere tasarlanmıştır.





Rengin Sırrı: Konjugasyon ve Batokromik Kayma

Çift bağların sayısı arttıkça ve arka arkaya sıralandığında (konjugasyon):

1. **Delokalizasyon**
   Elektronlar molekül üzerinde daha geniş alana yayılır
2. **Enerji Daralması**
   Enerji basamakları arasındaki mesafe daralır
3. **Batokromik Kayma**
   Daha düşük enerjili — daha uzun dalga boylu — ışık yeterli hale gelir

Buna **batokromik kayma** (kırmızıya kayma) denir. Domatese kırmızılığını veren likopen pigmenti, bu uzun konjuge bağ zinciri sayesinde yeşil ışığı soğurur ve kırmızıyı yansıtır.

Beer-Lambert Yasası: Işık ve Madde Arasındaki Matematiksel Mizan

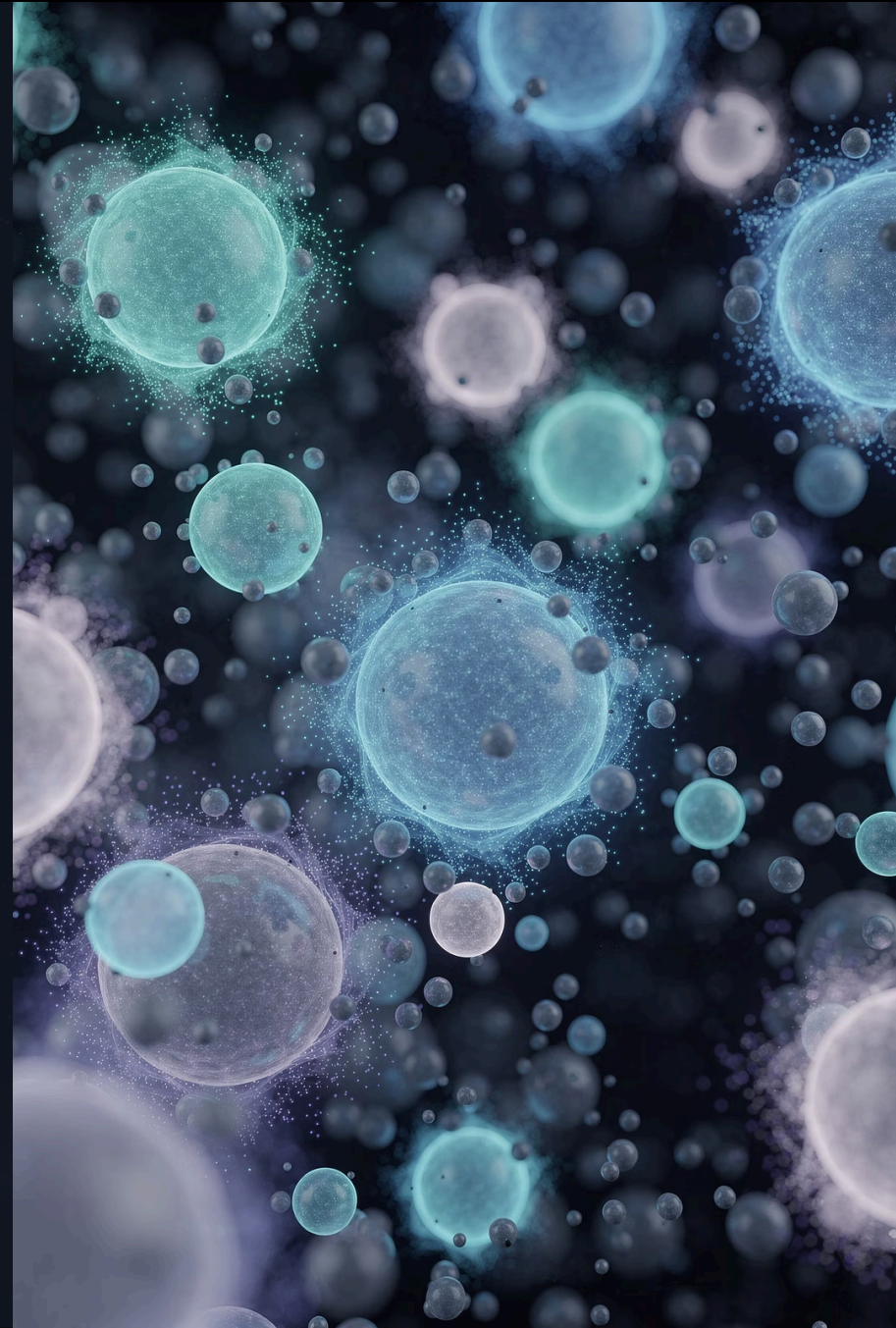
$$A = \log(I_0 / I) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

1	**A — Absorbans** Soğurulan ışığın ölçüsü
2	**ε — Molar Absorptivite** O maddeye özgü ışık yakalama kapasitesi — kimlik numarası gibi
3	**c — Derişim** Çözeltideki madde miktarı
4	**l — Yol Uzunluğu** Işığın madde içinde kat ettiği yol (genellikle 1 cm)

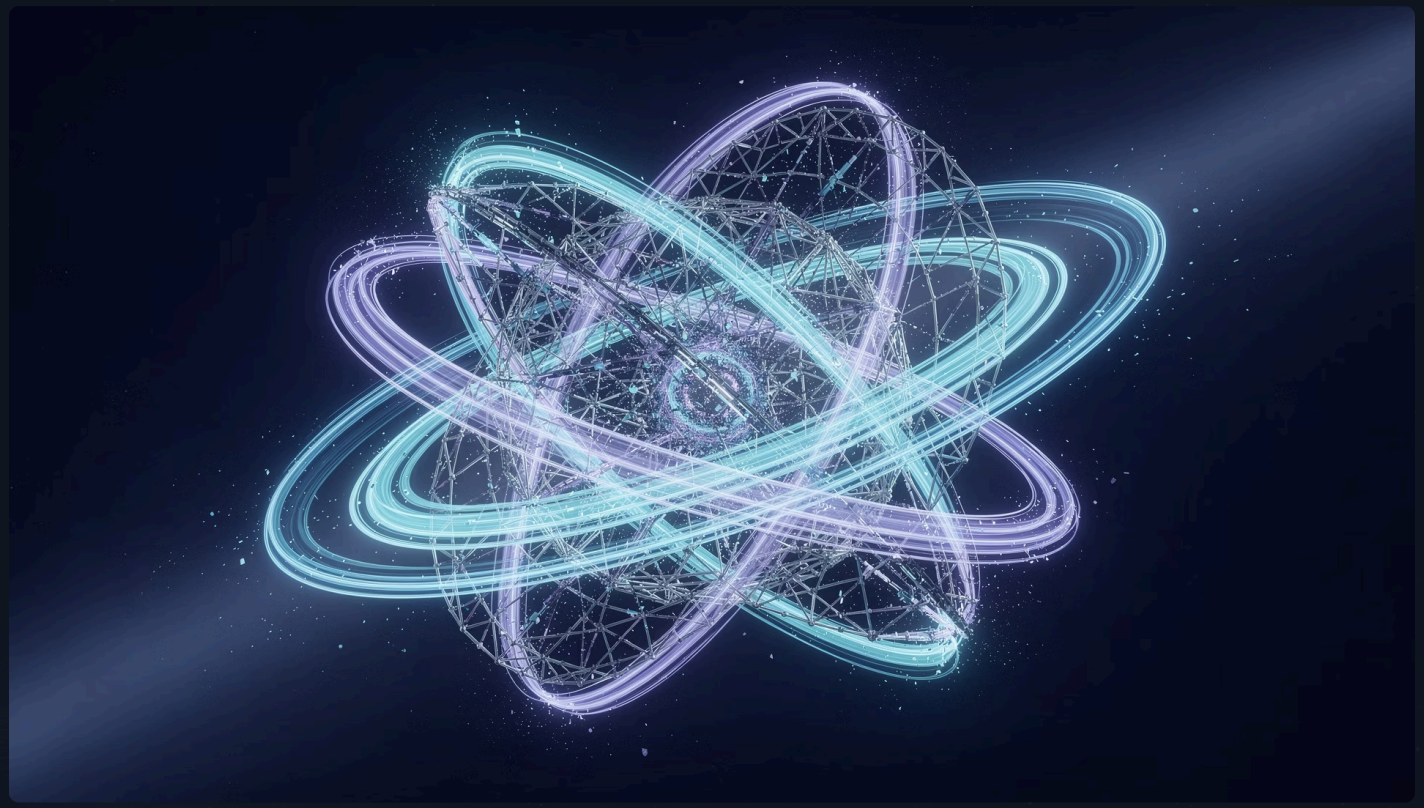
Beer-Lambert Yasasının Sınırı

Derişim çok arttığında moleküller birbirine yaklaşır; elektrostatik etkileşimler artar ve doğrusal ilişkiden sapmalar başlar.

> Bu durum, maddenin davranışlarının ortam şartlarına göre hassas bir dengeyle değiştiğini ve her şeyin tek bir basit kuralla hapsolmadığını gösterir.



Seçim Kuralları: Evrenin Trafik Kuralları



Atom ve moleküller enerji alışverişini keyfi olarak yapamazlar; **Seçim Kuralları** adı verilen katı düzenlemelerle sınırlandırılmıştır.

> Eğer bu kurallar olmasaydı evren bir renk ve düzen armonisi değil, radyasyon kaosu olurdu.

Spin Seçim Kuralı

Geçiş sırasında elektronun dönüş yönü değişmemelidir

Laporte (Simetri) Kuralı

Simetri merkezli moleküllerde orbital şekli değişmelidir; p → p geçişi yasaktır

Yasaklı Geçişler de Bir Amaca Hizmet Eder

Spin kuralının "yasak" saydığı Singlet → Triplet geçişi, çok düşük olasılıkla gerçekleşebilir.

1 **Yavaş Dönüş**

Geçiş "yasaklı" olduğu için elektron temel hale hemen dönemez

2 **Uzun Süreli Işıma**

Işıma uzun süre, yavaş yavaş devam eder

3 **Fosforesans**

Karanlıkta parlayan saatler, tabelalar — "yasak" bile bir amaca hizmet edecek şekilde tasarlanmıştır

DermaSensor: Cilt Kanserini Saniyeler İçinde Tespit

2024'te FDA tarafından "Çığır Açan Cihaz" statüsü verilen bu cihaz, **Elastik Saçılma Spektroskopisi** prensibini kullanır.

01

Işık Darbesi

Cihaz 250–800 nm aralığında yüzlerce ışık darbesi gönderir

02

Farklı Saçılma

Sağlıklı ve kanserli hücrenin yapısı ışığı farklı açılarla saçar

03

Yapay Zeka Analizi

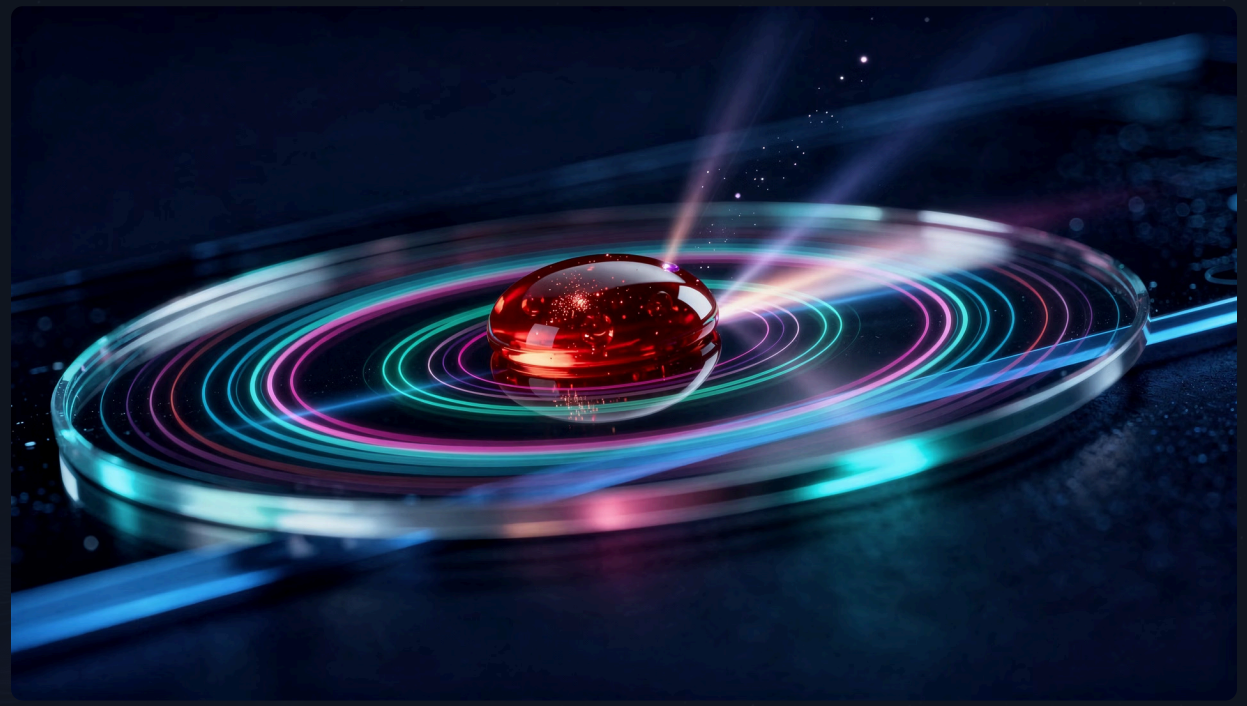
Yapay zeka bu "spektral imzayı" analiz eder; saniyeler içinde risk skoru sunar

04

%96 Hassasiyet

Klinik çalışmalarda melanom tespitinde %96'ya varan hassasiyet sağlanmıştır

Kan Serumunda Kanser İzleri



Protein Profili Değişimi

Kanserli hastalarda serumdaki proteinlerin (albümin, globulin) UV ışığını soğurma profili değişir

İkinci Türev Analizi

Spektrumun ikinci türevi alındığında kanserli ve sağlıklı bireyler arasındaki fark belirginleşir

Geniş Tarama İmkânı

Tek bir damla kan ile akciğer, meme ve prostat kanserlerinin taranması mümkün hale gelir

Remdesivir'in Görünmez Ölçümü

Remdesivir tek başına görünür bölgede belirgin renk vermez. Bilim insanları zekice bir yöntem geliştirmiştir:

1

İyon Çifti Kompleksi

Alizarin Red S boyasıyla karıştırıldığında "iyon çifti kompleksi" oluşur

2

524 nm Absorbsiyon

Bu yeni yapı 524 nm'de (yeşil ışık) güçlü absorbsiyon gösterir; göze kırmızı görünür

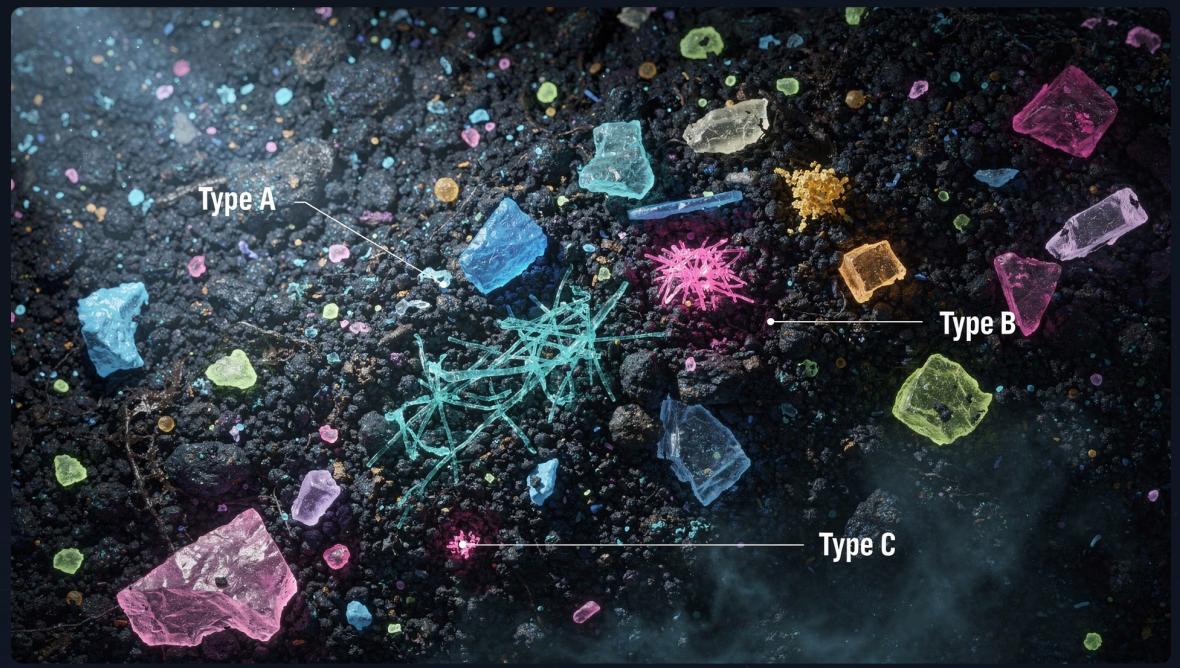
3

Doğrudan Ölçüm

Kırmızılığın yoğunluğu, çözeltideki ilaç miktarıyla doğrudan orantılıdır

Görünmez bir ilaç, görünür bir renge dönüştürülerek ölçülebilir kılınmıştır.

Toprakta Plastik Avı: Mikroplastiklerin Spektral Barkodu



Kimyasal Barkod

PE, PP, PVC gibi her plastik türü C-H ve C-C bağlarının dizilişine göre farklı dalga boylarında ışık soğurur — bu her plastiğin kendine özgü "kimyasal barkodu"dur

Kemometrik Modeller

Makine öğrenmesi tabanlı kemometrik modeller karmaşık toprak ortamında plastikleri ayırt eder

%98 Doğruluk

Çalışmalarda mikroplastik türleri %98'e varan doğrulukla ($R^2 > 0,94$) tespit edilmiştir

Atık Suların Işıkla Temizlenmesi

01

Fotokatalizör Aktivasyonu

Nanoboyutlu metal oksit **fotokatalizörler**, üzerine ışık düştüğünde sudaki kirleticileri parçalayan "kimyasal makaslar" gibi işlev görür

02

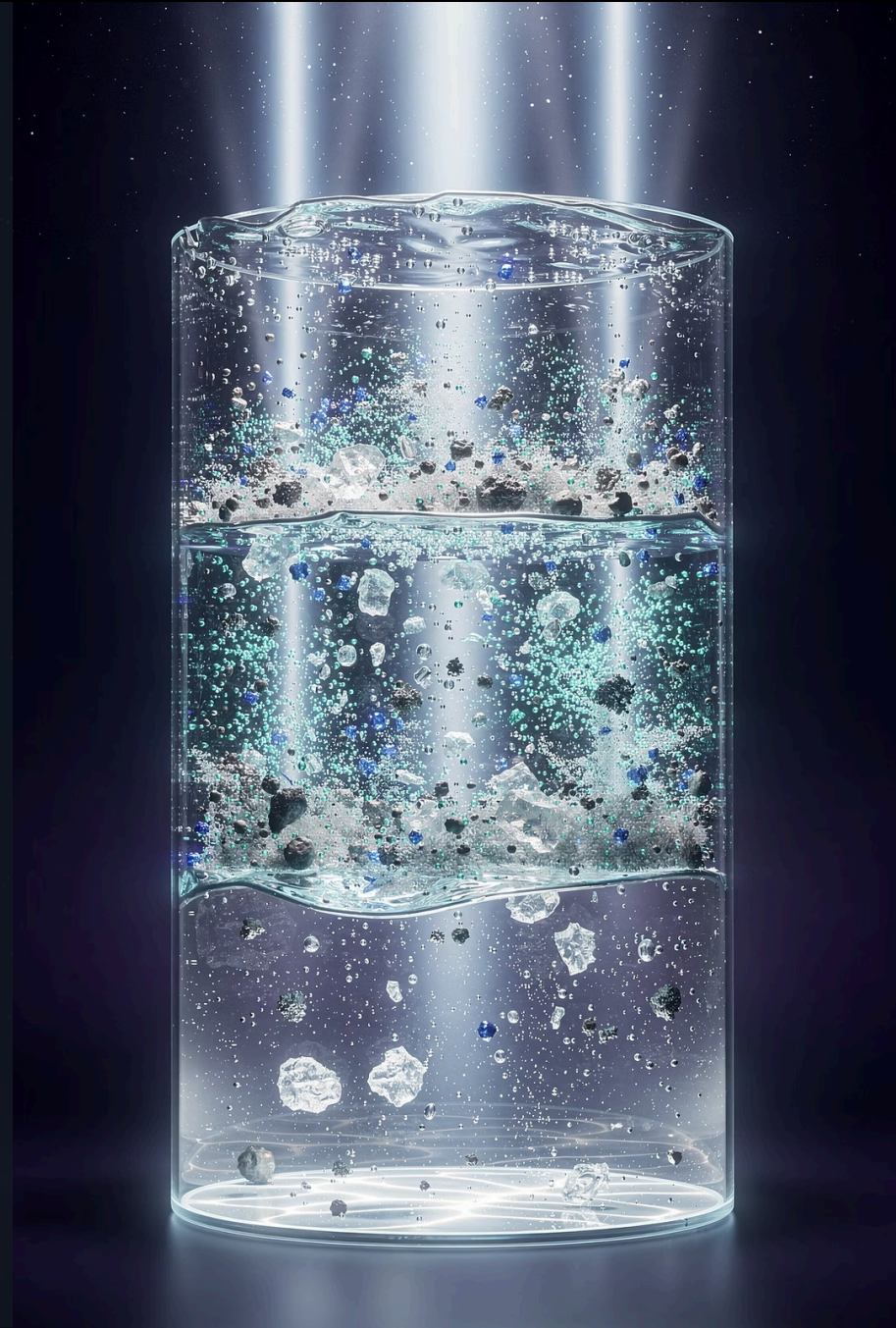
Kirletici Parçalanması

Kirletici parçalandıkça ışık soğurma kapasitesi azalır

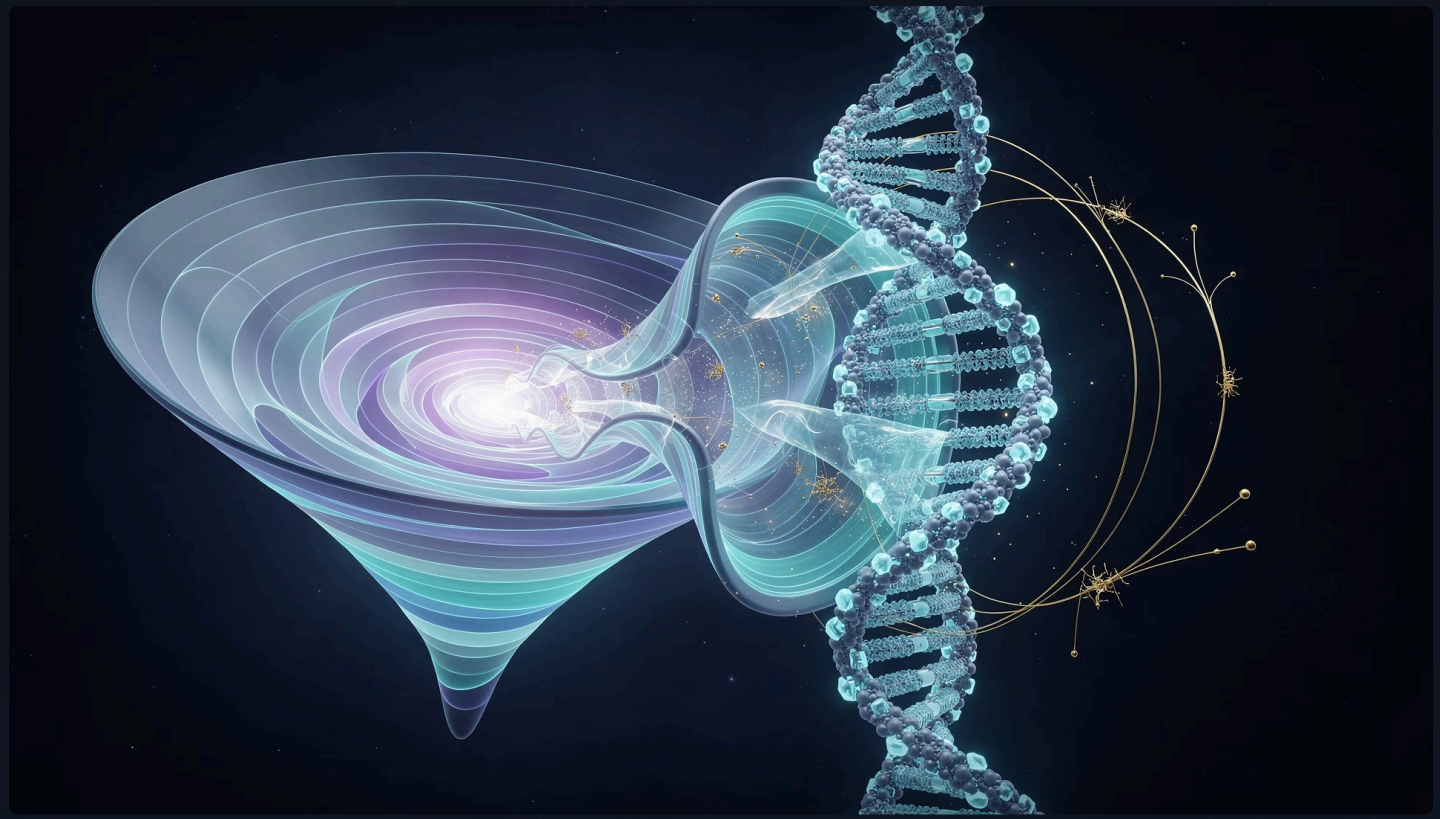
03

Anlık İzleme

UV-Vis spektroskopisi bu azalmayı kinetik grafiklerle anlık olarak izler



DNA'nın Güneş Şemsiyesi: Konik Kesişimler



DNA bazları 260 nm dalga boyundaki UV'ye son derece hassastır; ancak özel bir koruma sistemiyle donatılmıştır.

1 UV Soğurma

Zararlı UV fotonu soğurulunca elektron uyarılmış hale çıkar

2 Konik Kesişim

Molekülün geometrisi anında bükülür; bir huni gibi davranan **konik kesişim** noktası oluşur

3 Femtosaniye Dönüşü

Elektron bu kanaldan femtosaniyeler içinde (saniyenin katrilyonda biri) temel hale döner

4 Zararsız Isı

Alınan devasa enerji zararsız ısıya dönüştürülerek dağıtılır

Eğer Bu Sistem Biraz Daha Yavaş Çalışsaydı...

Bu sönümleme kanalı nanosaniyeler mertebesinde çalışsaydı:

Genetik Yıkım

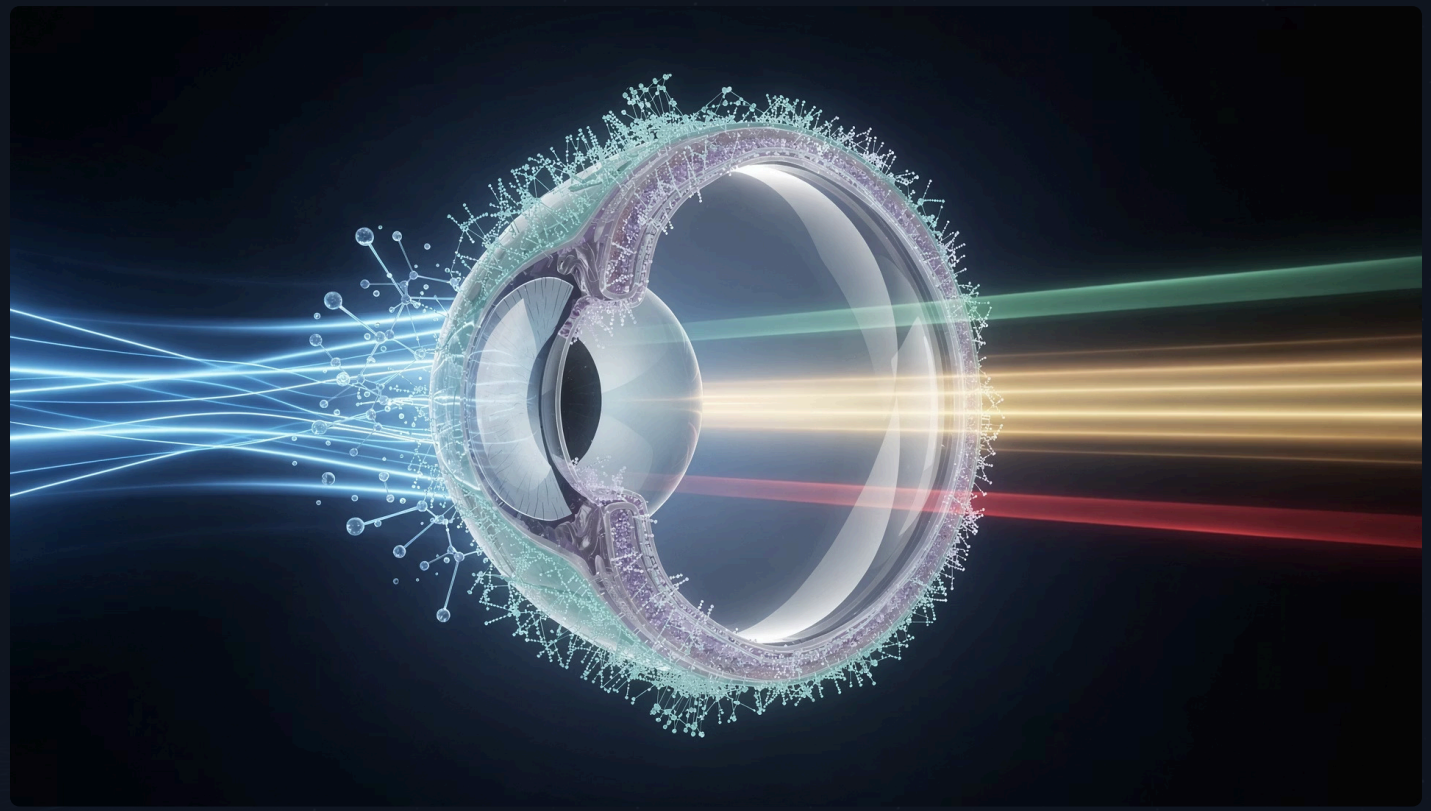
Genetik materyal güneş altında dakikalar içinde parçalanırdı

Yaşamsız Dünya

Yeryüzünde yaşam mümkün olmazdı

> Bu mekanizma, DNA'nın atomik yapısının en derin geometrisine ilmek ilmek işlenmiş bir koruma programıdır. Şuursuz bir molekülün, gelecekteki tehlikeyi öngörüp buna göre femtosaniyelik bir sönümleme kanalı açması düşünülemez.

Göz Lensindeki Doğal Filtre: Kynurenine



İnsan göz merceği, **Kynurenine türevi** moleküllerle donatılmıştır.

> Tam 300–400 nm aralığını süzmesi bir "tercih" değil, bir tasarım sonucudur.

Zararlı UV Soğurma

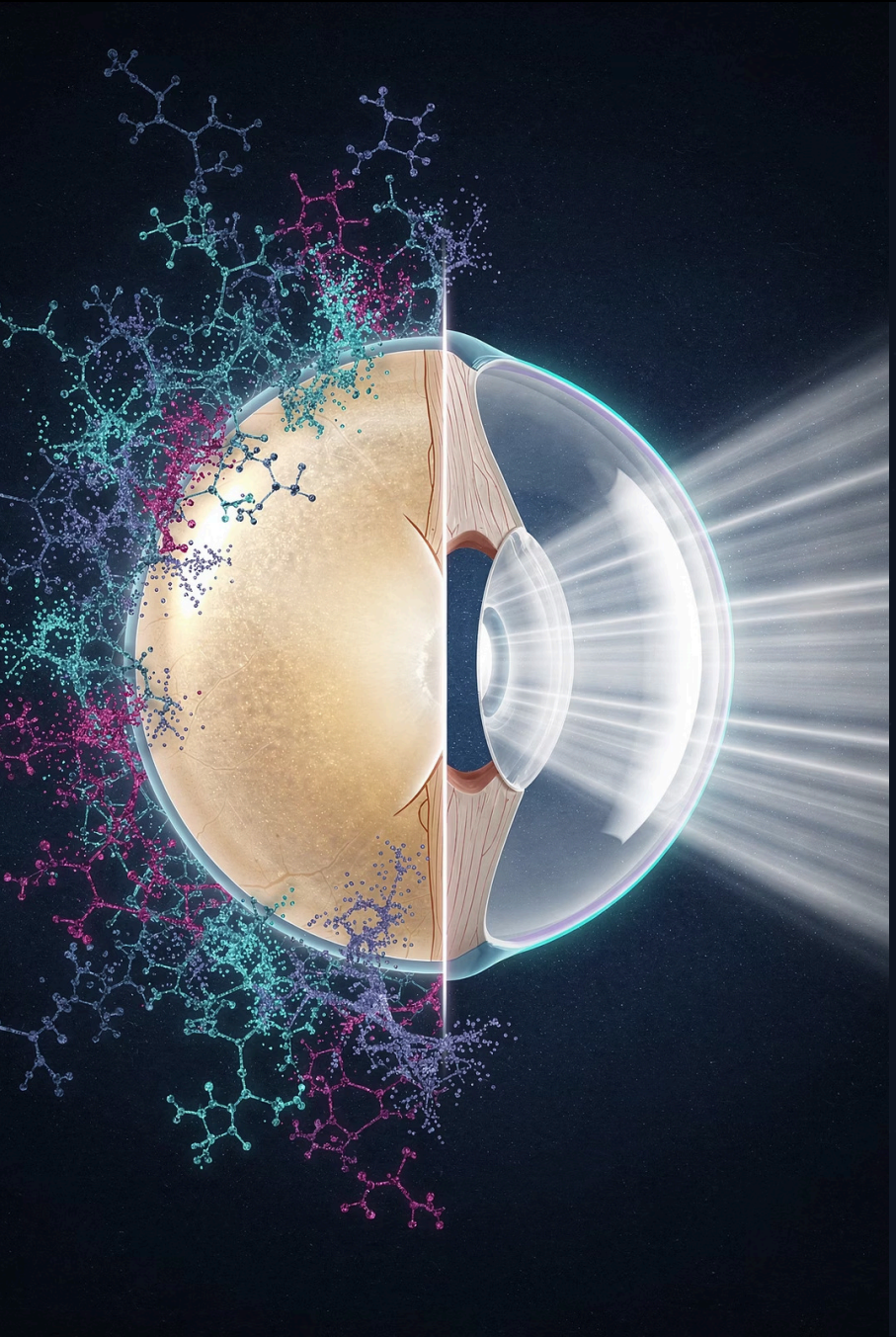
Bu moleküller 300–400 nm aralığını (en zararlı UV bandı) güçlü biçimde soğurur

Görünür Işık Geçişi

400 nm üzeri görünür ışığı ise neredeyse tamamen geçirir

Özelleşmiş Yapı

Soğurdukları enerjiyi reaktif oksijen türleri üretmeden yok edecek şekilde özelleşmiş bir elektronik yapıya sahiptirler



Kataraktın Kökeninde Bu Filtre Var

Yaşla Bozulma

40 yaş üstünde bu Kynurenine moleküllerinin yapısı bozulmaya başlar

Katarakt Sebebi

Kimyasal değişime uğramaları, **katarakt** hastalığının temel sebeplerinden birini oluşturur

Evrensel Koruma

Gündüz aktif olan sincap gibi hayvanlarda da aynı filtrelerin bulunması, bu koruma planının evrensel olduğunu gösterir

Altının Rengi Neden Boyuta Göre Değişir?

Normalde sarı olan altın, nano boyuta (metrenin milyarda biri) indirildiğinde kırmızı, mor veya mavi görünebilir.

Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR):

1 **Elektron Denizi**

Nanopartiküllerin yüzeyindeki serbest elektron denizi, ışığın elektrik alanıyla etkileşime girer

2 **Toplu Titreşim**

Işık elektronları toplu halde titreştirir; belirli bir dalga boyundaki ışık güçlü biçimde soğurulur

3 **Boyut-Renk İlişkisi**

Partiküllün boyutu veya şekli değiştikçe rezonans frekansı (rengi) de değişir

Altın Nanopartiküllerin Akıllı Sensör Kullanımı

Boyuta Göre Renk

20 nm altın parçacıkları çözeltiyi yakut kırmızısı yaparken, daha büyük parçacıklar maviye çalar

Akıllı Sinyal

Akıllı jellere yerleştirilen parçacıklar, sıcaklık veya asitlik değiştiğinde renk değiştirerek sinyal verir

Geniş Uygulama

Gebelik testlerinden kanser tedavisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır

Hammadde Aynı, Sanat Eserler Farklı

Evrendeki tüm protonlar, nötronlar ve elektronlar aynı standart parçacıklardır — bunlar varlığın "hammaddesi"dir.

Ancak bu standart tuğlalar:

DNA'da Bilgi

Bilgiyi koruyan yapılara dönüştürülmüştür

Gözde Filtre

Işığı süzen filtrelere dönüştürülmüştür

Kanda Oksijen

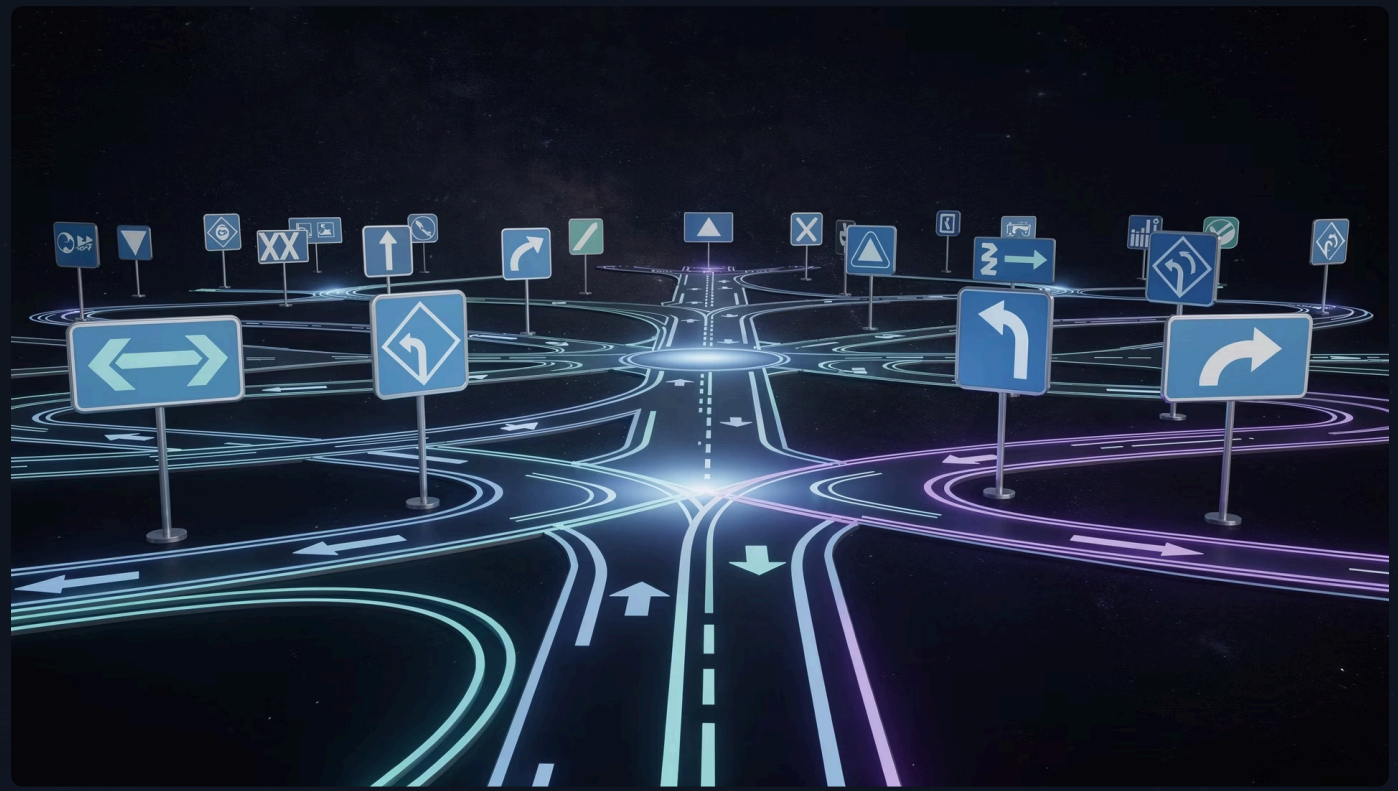
Oksijen taşıyan moleküllere dönüştürülmüştür

Yaprakta Enerji

Işığı şekere çeviren sistemlere dönüştürülmüştür

> Bir ressamın boyaları kendi kendine tablo oluşturamaz. Atomların da bir araya gelip "göz için UV filtresi tasarlayalım" diye karar almaları imkansızdır.

Yasalar "Fail" Değil, "Tarif"tir



Ders kitaplarında sıkça rastlanan "elektron üst yörüngeye geçmeyi *seçer*", "moleküller birbirini *tanır*" gibi ifadeler cansız maddeye insani vasıflar yükler.

Gerçekte olan şudur:

- Madde, kendisine çizilen fiziksel yasalar çerçevesinde hareket eder
- Beer-Lambert yasası ışığı soğurmaz — ışık, bu yasayla tarif edilen düzen içinde soğurulur
- Trafik kuralları arabayı sürmediği gibi, doğa yasaları da evreni yönetmez; yönetiliş şeklini tarif eder

Spektroskopinin Bize Söyledikleri: Genel Sentez

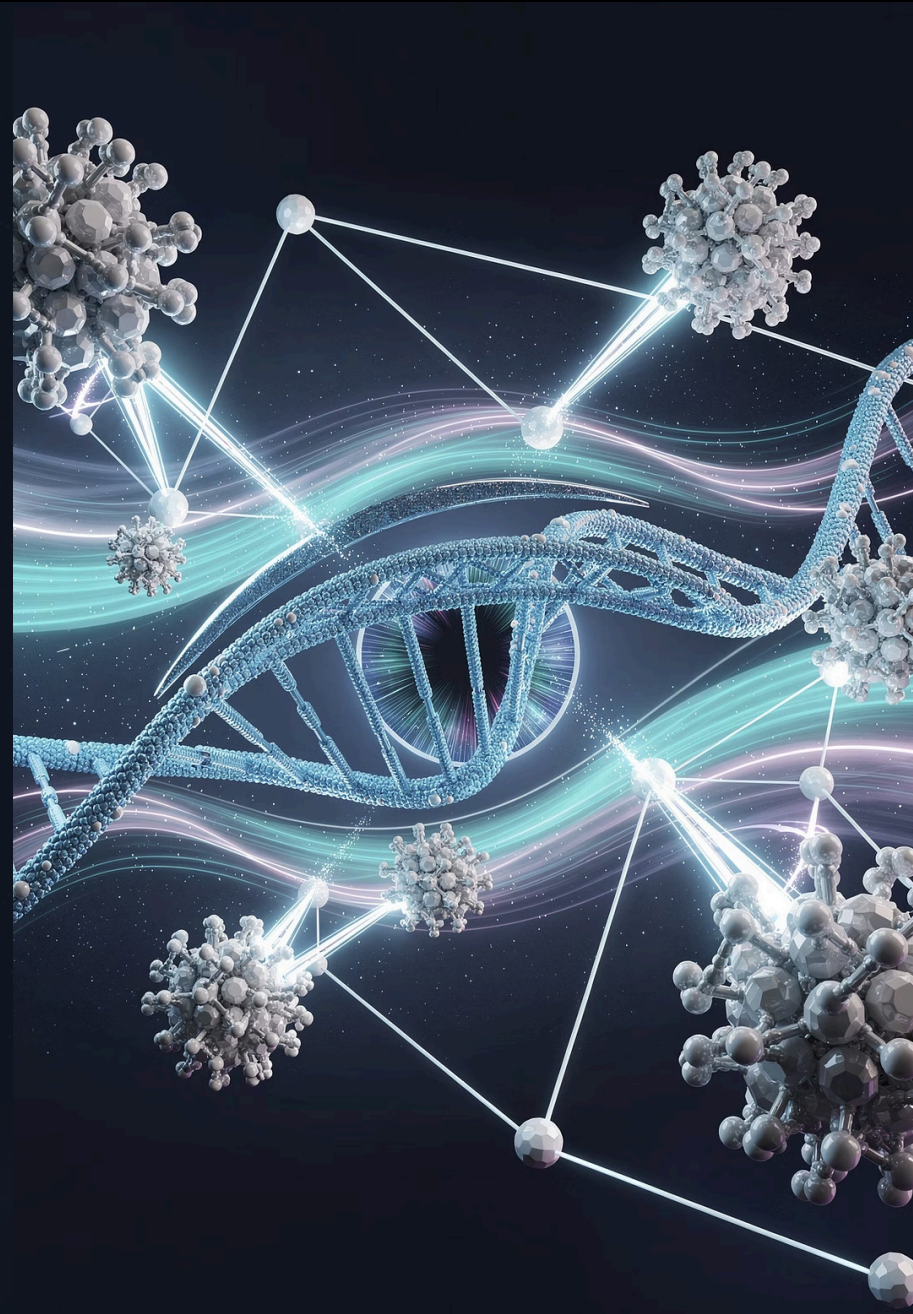
Katı Seçim Kuralları

Her elektron geçişi katı seçim kurallarına tabidir — madde başıboş bırakılmamıştır

Hassas Sistemler

DNA'nın konik kesişimleri, gözdeki Kynurenine filtreleri, altın nanopartiküllerin rezonansı — hepsi hassas bir ölçü ve gaye içinde işleyen sistemlerdir

Tasarımın İmzası

Her bir absorbsiyon bandı, maddenin kendi marifeti değil; maddeyi o şekilde davranmaya sevk eden ilim ve hikmet dolu bir tasarımın imzasıdır

> Bilim bu mektubu okuma sanatıdır; tefekkür ise mektubun sahibini tanıma yolculuğudur.